

公告 昭 37.5.31 出願 昭 35.5.4 特願 昭 35-22978
優先権主張 1959.5.5 (アメリカ国)

発 明 者	ラルフ コートネー シュリアー	アメリカ合衆国デラウェア州 ウイルミントン フォークウッズ デイブウッド ドライブ 2522
出 願 人	イー アイ デュボン デ ニモアス アンド カムパニー	アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン 98 マーケット ストリート 1007
代 表 者	ジョージ ダブリュー ウォーカー	
代理人 弁理士	小 田 島 平 吉 外 1 名	(全 5 頁)

弗 化 炭 素 重 合 体 の 安 定 化 法

発明の詳細な説明

本発明は安定化された弗化炭素重合体に関し、又該重合体の製造法に関する。

300~400℃において或種の弗化炭素重合体を熔融加工する際、該重合体が不安定化する2種類の様相が認められている。その一つは加工工程中に起る熔融粘度の変化であつて、往々にして押出用オリフィスを通して該重合体が一様に流れることを妨げるほど充分大きい場合がある。第2の不安定化の様相は押出生成物中に気体が存在することである。この気体は重合過程中に生じた揮発性生成物から一部生じるが、その大部分は熱処理はすべての気体を除去する程有効ではない。

本発明に従えば、重合体分子の末端基の少くとも半分が式 $-CF_2H$ を有する弗化炭素重合体が提供される。好適な弗化炭素重合体は一般式 $C_nF_{2n}X_2$ を有し、式 CF_2-CF_2Y の弗化オレフィンの附加重合により誘導されるものであることが好ましい。但しXは重合体分子の末端基を表し、nは重合体分子中の炭素数であつて、Yは弗素原子又は弗化炭素基である。

又本発明に従えば焼結しない弗化炭素重合体を水と接触させ、事実上全部のカーボキシレート末端基及び1又は200~400℃に加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になる末端基を $-CF_2H$ 基に変化させることを特徴とする未焼結弗化炭素重合体の処理方法が提供される。ここでカルボキシレート末端基という語は、その示性式中に $-COO-$ 基を有する末端基の意味に用いる。したがつて本明細書においては、 $-COOH$ カルボキシレート基に含まれる。

本発明は何等特定の理論により限定されるものではないが、例えば過酸化物の如き或種の反応開始剤を重合過程に使用すれば、重合体中に酸素と2個の弗素とが炭素に結合した末端基が生じ、この基は不安定であつて極めて僅かの水分が存在する場合にも加水分解を起してカーボキシレート基を生じるものと信じられる。この重合体を媒融加工する場合、前記カーボキシレート基は分解して二酸化炭素を放ちビニル結合を生じる。熔融加工を行うような高温においては、ビニル結合はさらに反応して重合鎖に附加し、従つて熔融粘度が上昇する。ビニル結合は酸素を附加して酸弗化物基($-COF$)を生じ、この基が又加水分解してカ

ーボキシレート末端基を生じるから、ビニル結合の存在することも又有害である。過硫酸塩の反応開始剤を用いたときは重合体中に $-SO_3H$ 末端基が生じ、また $-Cl$ を含む反応開始剤を用いたり単量体中に痕跡の塩素含有不純物が存在したようなときは重合体中に $-Cl$ 末端基が生ずることもある。これらの末端基は200~400℃に加熱することにより熱分解及び加水分解してカルボキシレート末端基になりやすい。反応開始剤を使用する結果としてカーボキシレート構造を持つようになりやすい末端基の数は半分だけであるが、重合の終結時にビニル末端基が生じこれが前記の如くカーボキシレート末端基を生じうるから、カーボキシレート末端基の総数は半分以上になり得る。重合の終結が分子のコンビネーションにより起る時にはカーボキシレートでない末端基が除去されるためにカーボキシレート末端基は効果的に増加する。重合体の周辺からすべての酸素並に水分を除去することは極めて困難であり、重合させるためにはしばしば媒質として水を用いるから、前記の如き望ましからざる反応が通常起り、熔融粘度が増加し CO_2 、 COF_2 及び HF の如き揮発性成分が重合体中に生成する結果となる。

本発明に従い高温において水と処理することにより、カーボキシレート陰イオンの脱カルボキシル化が行われ、前記の如き解重合の原因が除去され、極めて安定な $-CF_2H$ が生じる。重合体を水と反応させる場合の媒質は少くとも2(重量)%の水を含むことが必要であり、又この媒質は本来気体又は液体であることができる。即ち後記に説明するように、水と重合体との混合物を水性のスラリー状にして加熱することも、或は重合体を水蒸気で処理することも、ないしは空気1lbについて水0.02lb以上を含む湿気を含ませた空気で重合体を処理することもできる。

該重合体を水だけで処理した場合にも $-CF_2H$ 基の生成は起るがその生成速度が比較的小さいから、水性相又は重合体に塩基、中性塩又は塩基性塩を加えることにより生成速度を増加させることが好ましい。このように $-CF_2H$ 末端基へと変化する速度が増加するのは、塩又は塩基が存在すればイオン化の程度を増加させることが原因となるのである。適当な塩基、中性塩又は塩基性塩は一般に水に溶解して少くとも7以上のpHの溶液を与える無機化合物であつて、本発明の方法に用いられる反応温度において安定な

ものでなければならない。適当な塩基の例は水酸化アンモニウム、アルカリ金属並にアルカリ土類金属の水酸化物であり、適当な塩の中には、窒素、硫黄、ハロゲン、磷、砒素、硼素並に珪素の中性塩又は塩基性塩、例えば硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、ハロゲン化物、ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸塩、磷酸塩、亜磷酸塩、次亜磷酸塩、過磷酸塩、砒酸塩、珪酸塩及び硼酸塩が含まれる。前記塩の陽イオン成分は僅かに水に溶けイオン化しうる塩を生じうる任意の金属又は他の陽イオンであることができるが、周期率表のⅠ-A族及びⅡ-A族の金属であることが好ましい。適当な塩の例は塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、砒酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、塩化カリウム、臭素酸カリウム、塩素酸カリウム、弗化カルシウム、沃化カルシウム、臭化マグネシウム、硫酸マグネシウム、磷酸マグネシウム、塩化バリウム及び硝酸バリウムである。本発明に使用される塩基又は塩は必ずしも水中における解離度及び溶解度が大きい必要はない。

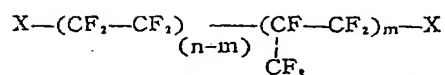
塩基又は塩の濃度が低い場合、例えば重合体について5ppm程度の濃度の場合においても CF_3H 末端基の生成に好結果が得られるが、好適な濃度は重合体について100～600ppm、重合体と接触させる水について0.01～10(重量)%である。

前述の如く、本発明の方法をスラリー状態で行うこともできる。この方法をとる時には重合体を充分量の水と混和して水性のスラリーをつくり、水性相を液体状態に保つに充分な圧力をかけて該スラリーを200～400℃の反応温度まで加熱する。塩基又は塩を使用する場合にはこれを液相中に溶解させることができる。別の方法として蒸気による末端基処理法(Vapour-capping process)を用いることができる。この場合には塩基又は塩を用いる時にはこれを重合体と混和し、しかる後重合体を反応温度まで加熱し、空気の如き担体気流により水分を重合体上及び重合体中に通じる。水分を担体気流により通じる代りに、水蒸気を用いることもできる。

重合体の末端基の変化速度(end-cappingの速度)は使用される反応条件により決まる。即ち、温度が高い場合、添加する塩基又は塩の量が大なる場合、及び媒質中の水の濃度が大なる場合には $-\text{CF}_3\text{H}$ 末端基の生成速度が増大する。

本発明の方法はカーボキシレート基及び／又は同様な好ましからざる末端基を有するすべての非炭素重合体に適用することができる。且本発明の方法は重合鎖に沿った重合体の構造、重合体の分子量、該重合体が誘導された単量体の形のいずれかによっても影響を受けない。

本発明の方法はパーフルオロプロピレン、パーフルオロブテン-1、パーフルオロペンテン-1、パーフルオロヘキセン-1を含む過弗化 α -オレフィン及び置換された高級過弗化 α -オレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合により得られる非炭素重合体を安定化させることに特に有効である。本発明に従う特に好適な共重合体は一般式



を有する共重合体である。但しX及びnは前記と同一の意味を有し、mは重合体分子中のパーフルオロプロピレン単位の数である。本発明は又W-ヒドロパーフルオロペンテン-1及びW-ヒドロパーフルオロデセン-1の如きW-ヒドロパーフルオロ α -オレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合体にも適用することができる。このような共重合体は非炭素重合体とみなされ本発明の目的のためにフルオロオレフィンから誘導される。いかなる単量体を用いるかに関係なく、過酸化物の如き反応開始剤を用いる場合及び／又は重合がビニル末端基の生成により終結する場合には、本発明の方法を適用することができる。

ポリテトラフルオロエチレン自体の安定度は本発明の方法により改善されるが、その改善の程度は一般にそれ程顕著ではない。何故ならポリテトラフルオロエチレンは不安定性に寄与するカーボキシレート末端基を比較的少ししか含まず、このような不安定性が存在するとしても該重合体の熔融粘度は既に大きいためにその変化を明白に感知し得ないからである。さらにこの重合体の加工法は一般にプラスチックに用いられる加工法とは異つてゐる。この重合体の熔融粘度が変化しても該重合体の加工法を用いることに對し影響はない。

非炭素重合体中の種々の末端基の存在及びその存在量は周知の方法によつて決定することができるが、該重合体を重合反応器から分離し注意して乾燥した後、低温プレスした未変性の重合体サンプルを赤外線吸収スペクトルにより検査する方法が好適である。カーボキシレート末端基は2.81 μ 、3.25 μ 、5.52 μ 及び5.62 μ に吸収を示すが、2.81 μ の吸収帯はカーボキシレート末端基の結合していない水酸基を示し、3.25 μ の吸収帯は水素結合をした水酸基を示し、5.52 μ の吸収帯は結合していないカーボニル基の吸収であり、又5.62 μ の吸収帯は水素結合をなしたカーボニル基の吸収を示す。カーボキシレート末端基の数の定量を行うには、既知濃度のカーボキシレート末端基を有する対照化合物の吸光係数を測定し、この検度を行つた吸光係数を特定の重合体の吸光係数と比較すればよい。同様に酸弗化物末端基 $-\text{COF}$ は5.3 μ の吸収帯により、ビニル末端基は5.56 μ の吸収帯により、本発明の所望の安定な末端基 $-\text{CF}_3\text{H}$ は3.32 μ の吸収帯により示される。

本発明による非炭素重合体の安定度を従来法による未処理の非炭素重合体の安定度と比較するために次の試験法を使用することができ、又後記の実施例において使用した。

腐蝕を防ぐためにステライト即ちコバルト-クロム-タングステン合金からつくられた1個の円筒と、オリフィス及び10gの1個のピストンを含むように変形されたASTM-D-1238-52-T記載の型の熔融係数測定器(melt indexer)を用いて比熔融粘度を測定する。樹脂を380℃ \pm 0.5℃に保たれた内径0.375inの前記円筒に入れ、5分間で平衡温度になるようにし、剪断応力6.5psiに相当する5000gの荷重をピストンにかけ、直径0.0825in、長さ

0.315in のオリフィスから押出す。ボイズで表わされた比熔融粘度 53150 を g/分 で表わされた押出速度の測定値で除したものと計算される。

重合体の安定度は揮発係数 (Volatiles Index) により示される。この試験では真空系に取付けられたガラス製器中に入れられたアルミニウム箔の套管中に樹脂を入れる。ガラス製容器を真空にして 2mm (Hg) とした後、平衡に達せしめこれを 380°C に保たれた高温ブロック中に置く。60 分間に互り 10 分毎に圧力の上昇を記録する。しかる後サンプルを冷却し重量減を測定する。揮発係数は次式から計算される。

$$\text{揮発係数} = \frac{(P_0 - P_{\infty})V}{10}$$

但し P_0 及び P_{∞} は高温ブロックに入れる前及び入れてから 40 分後のサンプルの蒸気圧を mm(Hg) で表わした値であり、 V はガラス製容積である。

重合体の安定度を測定する他の方法は重合体を 380°C において押出してシートとなし、押出されたシートの単位面積当りの気泡の数を測定する方法である。

本発明をさらに後記の実施例により例示する。特記しない限りすべての割合は重量の割合である。

実施例 1

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを過硫酸カリウムの触媒を用い水性の媒質中で共重合させて得られる重合体の湿った綿状物 75g を、320ml のステンレス、スチール製オートクレーブ中に入れる。該重合体綿状物はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 25g を含み、該共重合体のヘキサフルオロプロピレン含有量は 14~16 (重量) % である。該重合体綿状物に 28 % アンモニア水 100ml を加えた。オートクレーブを自発性の圧力の下に 250°C に加熱し、この温度において 2 時間の間攪拌した。得られる重合体及び一部未反応の重合体を真空乾燥器中で 250°C において 18 時間乾燥した。得られた生成物を第 1 表において比較する。

第 I 表

性 質	アンモニアで処理した重合体	未処理の重合体
赤外線吸収スペクトルによる 10 ⁴ 個の炭素原子当りの末端基分析値		
—COOH (単量体をなすもの)	0	177
—COOH (二量体をなすもの)	1	212
—COF	0	—
—CF=CF ₂	0	—
—CF ₂ H	380	0
比熔融粘度 (ボイズ)		
熔融前	3.2 × 10 ⁴	39 × 10 ⁴
380°C で空気中に 1 時間曝露後	3.2 × 10 ⁴	150 × 10 ⁴
揮発係数	45	110

第 1 表によればアンモニア水で処理した重合体は、熔融粘度についても又揮発係数についても安定性が増加するこ

とが示される。

本実施例を 1 % アンモニア水について繰返した。赤外線吸収スペクトルによりカーボキシレート末端基は事実上完全に除去されることが示された。

実施例 2

ヘキサフルオロプロピレン 14~16 (重量) % を含むヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体 25g を 75g の湿った綿状物とし、水酸化ナトリウム 1g 及び水 100ml と共に 320ml のステンレス、スチール製オートクレーブ中に入れた。自発性圧力の下でオートクレーブを 200°C に加熱し、この温度において 1 時間攪拌した。このような末端基処理 (end-capping) を行われた共重合体を乾燥し赤外線吸収スペクトルにより分析して、もとの濃度が 10⁴ 個の炭素原子当り単量体として 177 個、2 単体として 212 個であつたカーボキシレート末端基のすべてが消失していることが示された。この末端基処理を行われた共重合体の比熔融粘度は 380°C において 1 時間空気中に曝露した後も変化しなかつた。これに反して未処理の共重合体の比熔融粘度は 4 倍に増加した。

実施例 3

実施例 2 記載のテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を 75g の湿った綿状物とし 100ml の水と共に 320ml のステンレス、スチール製オートクレーブ中に入れ、これに 500ppm の硫酸ナトリウムを加えた。攪拌を行いつつ自発性の圧力の下で共重合体を 250°C に加熱した、この実験を繰返し重合体を 8 時間加熱した。次の結果が得られた。

第 II 表

赤外線吸収スペクトルによる 10⁴ 個の炭素原子当りの末端基の数の分析値

	—COOH— 単量体	—COOH— 二量体	—COF—	—CF— =CF ₂	—CF ₂ H—
未処理共重合体	177	212	—	—	—
1 時間加熱処理した共重合体	84	29	1	32	172
8 時間加熱処理した共重合体	0	18	0	4	296

実施例 4

ヘキサフルオロプロピレンを 15 (重量) % 含んだヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体 40g を直径 2 in、長さ 24 in のステンレス、スチール製の管の中に入れ、これに第 III 表に記載の量の硫酸ナトリウムを加えた。前記管とその内容物を 260°C に加熱し、空気 1 lb 当り水 0.05 ないし 0.1 lb を含む空気流を第 III 表に記載の時間、重合体上に通じる。該重合体の揮発係数を測定した。種々の濃度の塩を用い、空気を通じる時間を種々に変えて得られた結果を未処理の共重合体と比較して第 III 表に掲げる。さらに未処理の共重合体及び末端基処理を行われた共重合体の構造の変化を決定した。

第 III 表

実施例	Na ₂ SO ₄ 含有量 PPm	空気 流通 時間	揮 発 係 数	赤外線吸収スペクトルによる 炭素原子 10 ⁴ 個当りの末端基 の数の分析値	
				—CF ₂ H	—COOH
4-A	400	1	57	350	測定せず
4-B	5	1	59	315	"
4-C	400	2	47	614	"
4-D	5	2	45	578	"
4-E	400	4	44	666	"
4-F	5	4	45	417	"
4-G	—	—	105	ナシ	600

実施例 5

ヘキサフルオロプロピレン 15 (重量) % を含むヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体を綿状物の形にし、循環式空気乾燥器中に入れる。共重合体を繰返し洗滌し、該共重合体中に含まれるすべての無機物質を除去する。しかる後第IV表記載の方法で該共重合体

を処理し、末端基の組成の分析を行う。重合体の安定度を揮発係数、老化による揮発係数の変化、380℃ において1時間空気曝露した後の比熔融粘度の変化により測定する。これらのデータから明かなように、共重合体の安定化は塩が事実上存在しない場合にも達成される。さらに第IV表には重合体を単に加熱しただけでは、—CF₂H 基の生成が起るとしても本発明の弗化炭素重合体で見られるような安定化が得られるに充分な数の CF₂H 基が生じないことが示されている。

第1表～第IV表及び前記実施例に示されたと同様な結果は、共重合体中のヘキサフルオロプロピレンの濃度が3%から35%程度まで変化した場合にも、又ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の代りにパーフルオロペンテン—1、ω—ヒドロパーフルオロヘキセン—1、及びパーフルオロノネン—1とテトラフルオロエチレンとの共重合体を前記方法で用いた場合にも得られる。

第 IV 表

処 理 法	末端基の赤外線吸収スペクトルによる分析値(%)					揮 発 係 数		比熔融粘度ポイズ×10 ⁴	
	—COOH 単量体	—COOH 二量体	—COF	—CF =CF ₂	—CF ₂ H	老化前	老化後*	空気中で 380℃ に おいて1時間後	
未処理重合体	50	50	—	—	—	110	—	39	160
水 0.1lb/空気 1lb/ の 濃度の水を含む空気乾 燥器中で 260℃ におい て 6 時間	—	—	—	0.4	88	25	21	8.98	8.7
水 0.04lb/ 空気 1lb の 濃度の水を含む空気乾 燥器中で 350℃ におい て 4 時間	0.5	0.6	0.1	2.0	50	21	20	6.0	7.8
水 0.01lb/空気 1lb 以 下の濃度の水を含む空 気乾燥器中で 350℃ に おいて 4 時間	0.6	—	16	19	22	34	51	9.88	24.72

* 酸素 100Psi、水 14.7Psi、の分圧において 100℃ で 22 時間重合体を加熱する。

本発明の主要な重要性は、固体状態の樹脂であつて冷延伸することができる高分子量の弗化炭素重合体、例えば重合鎖に少くとも 1000 個の炭素原子を含み一般に 10000 以上の分子量を有する弗化炭素重合体を安定化させることにある。

本発明により安定化された弗化炭素重合体は現在まで弗化炭素重合体に対して開発されたすべての用途に使用することができる。本重合体を加工して熱的安定性の改善された。例えばフィルム及びフィラメントの如き形状体となすことができる。

なお、本発明には後記の如き種々の実施態様が含まれる。

- 1 カルボキシレート末端基及び／又は 200～400℃ に加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基を含有する熱に不安定な弗化炭素重合体を安定化する方法において、少くとも 2 (重量) % の水分を含む媒体中で該重合体を処理することを特徴とする方法。

- 2 処理される弗化炭素重合体の末端基は 50 % 以上がカルボキシレート末端基及び／又は加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基であることを特徴とする前記第1項記載の方法。

- 3 媒体が pH7 以上の無機化合物を含んでいるものである前記第1項又は第2項記載の方法。

- 4 事実上本明細書記載の前記1～3による方法。また本発明の方法によれば後記の如き重合体をつくることができる。

I 重合体分子の末端基の少くとも半数が式 —CF₂H を有する弗化炭素重合体。

II 式 CF₂=CFY

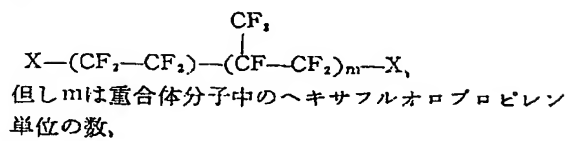
但し Y は弗素原子又は弗化炭素基のフルオロオレフィンの附加重合により誘導される前記1の弗化炭素重合体。

III 一般式 C_nF_{2n}X₂

但し X は重合体分子の末端基、n は該重合体分子の炭素数、

を有する前記 I 及び II の弗化炭素重合体。

IV 式



を有するテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピ
レンとの共重合体である前記 III の弗化炭素重合体。

V 形状の体をなした前記 1 ~ IV の弗化炭素重合体。

VI 事実上本明細書に記載された前記 1 ~ IV の重合体。

特 許 請 求 の 範 囲

1 カルボキシレート末端基及び／又は 200~400℃ に加
熱することにより加水分解してカルボキシレート基になり
やすい末端基を含有する熱に不安定な弗化炭素重合体を安
定化する方法において、少くとも 2 (重量) % の水分を含む
媒体中で該重合体进行处理することを特徴とする方法。

⑨Int.Cl.

⑤日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

C 08 f

26 B 14

25 H 352

26 B 022

⑩特許公報

昭46-23245

④公告 昭和46年(1971)7月2日

発明の数 1

(全9頁)

1

2

⑤パーフルオロカーボン重合体の安定化法

①特 願 昭44-2685

②出 願 昭44(1969)1月16日

優先権主張 ③1968年1月18日④アメリカ 5
カ国⑤698731③発 明 者 カール・ハーディング・マンウイ
ラーアメリカ合衆国デラウェア州ニユ
ーキャッスルカウンティ・ウイ
ミントン・ハイドラン・ドライブ
616④出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ
アス・アンド・カンパニーアメリカ合衆国デラウェア州ウイ
ルミントン98マーケット・スト
リート1007

代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は高分子量のパーフルオロカーボン重合体の安定性を改良する方法に関する。

なお、本明細書においてパーフルオロカーボン重合体とはポリテトラフルオロエチレンの如く炭素原子に結合している水素が弗素によつて完全に置換されている重合体をいう。

米国特許第3085083号は、水蒸気の下においてフルオロカーボン重合体を比較的苛酷な長時間の加熱に供することにより高分子量のパーフルオロカーボン重合体、例えばテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体のビニル及び単量体及び二量体カルボキシレート 30
の如き反応性末端基を比較的不活性な $-OF_2H$ 末端基に変える方法を開示している。

米国特許第3242218号は、他の安定化法、35
即ちフルオロカーボンエーテル重合体の脱カルボキシ化及び弗素元素での弗素化法を開示している。この方法では、ポリエーテル重合体は低

分子量のものであり、且つそれは液相でのみ、即ち液体として又は不活性な溶媒に溶解した溶液として処理される。更に、これらのポリエーテル重合体は、重合体のカルボキシル末端基に対してβ位に存在し且つ遊離基に対して公知の安定化効果を有するエーテル酸素を持つていて特徴づけられる。脱カルボキシ化反応における中間体末端基は遊離基 $-O-OF_2\cdot$ である。エーテル酸素原子がこの中間体遊離基末端基に与える安定化は、不安定な末端基(前駆体 $-COF$ 末端基から生成したもの)を脱カルボキシ化することによつて $-OF_2\cdot$ を残し、次いでこれを下と反応させて安定な末端基 $-OF_3$ を形成せしめるものとして従来信じられてきた。

今回、高分子量パーフルオロカーボン重合体の安定化は、比較的穏やかな条件下において比較的短時間固体状のパーフルオロカーボン重合体を該条件下に弗素ラジカルを発生する弗素ラジカル源にさらすことによつて改良できることが発見された。本発明の方法においては、弗素ラジカルは重合体主鎖の不安定な末端基と反応してそれらをより安定な形に転換する。しかしながら、不飽和結合の形の不安定な基が内部に、即ち主鎖内に存在し、弗素ラジカルがこれと反応して該不安定基を飽和する場合もあるから、上記反応は末端基に限定されるものではない。本発明に従つて転換される不安定な末端基は、米国特許第3085083号に開示されている如きカルボキシレート及びビニル末端基、並びにより安定な形、例えば $-OF_2H$ 及びアミドに転換できる他の末端基を含む。これらの末端基は、重合体の分子量が存在する末端基数を検出するのに十分である、即ちあまり大きくない重合体の赤外線スペクトルで観察できる。分子量が大きすぎる場合には、赤外線スペクトルが適用できる低分子量のフルオロカーボン重合体中に不安定な末端基を形成せしめるような化学方法により同様に不安定な末端基の存在を確認することができる。この赤外線観察

3

しうる末端基の転換は、反応の進行度に応じて元元存在する特別の末端基に基づく吸収強度が減少又は消失することによつて示すことができる。

本発明の方法による弗素ラジカルとの反応によつて製造される末端基は、飽和フルオロカーボン基、特に $-\text{CF}_3$ 基と考えられる非反応性末端基である。この証拠は本方法の処理後のパーフルオロカーボン重合体の赤外線スペクトルにおける吸収ピーク（新しい末端基に対応）、即ち $-\text{CF}_3$ 以外の基に基因するものとして区別できるピークの不存在化である。

本発明による処理後のパーフルオロカーボン重合体に対する安定性の改良は、後に十分議論される如き適当なサービス又は実験室試験において処理及び未処理重合体の能力を比較し且つ処理した重合体に対して得られる改良点に注目することによつて示される。これと同一の改良は、末端基の化学変化が赤外線分析によつて観察できないほどの高分子量重合体に関しても観察できる。この場合、赤外線分析で検出はできないけれど改良が観察されるから、化学的変化は起こっているものと考えられる。

本発明における反応物の詳細な議論に立ち戻れば、弗素ラジカル源は使用する条件下、即ち加熱によつて弗素ラジカルを発生する化合物のいずれであつてもよい。そのような化合物は技術的に公知であり、例えば弗素元素、 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 OF_2OF 及び弗化ハロゲン、例えば IF_3 及び ClF_3 を含む。

本発明によつて安定化されるパーフルオロカーボン重合体は、普通固体であり且つ製品、例えば柔軟で硬いフィルムに注造できる高分子量重合体である。即ち、これに包含されるパーフルオロカーボン重合体は、グリース及び／又はワックスの分子量よりも非常に大きい分子量を有するものである。パーフルオロカーボン重合体の数平均分子量は普通少くとも10000であり、一般に25000以上である。更にパーフルオロカーボン重合体は、重合体主鎖における不安定な末端基のβ位に炭素原子を有する。一般に、これらのパーフルオロカーボン重合体の主鎖は末端基を除いて炭素原子からなっている。重合体主鎖の置換基は、それに懸垂している側鎖を含め、本発明に従つて弗素ラジカルに曝した時重合体を劣化せしめるようなものであつてはならない。これらの置換

4

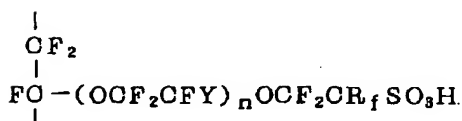
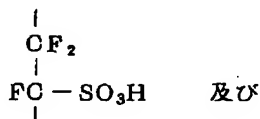
基は好適には弗素ラジカルに対して不活性であり、弗素ラジカルとの反応が実質的に末端基に限定されるようなものである。典型的にこれらの規準に適合する置換基は、パーフルオロカーボン重合体がパーフルオル化されているか又は高程度に弗素化されている、即ち弗素以外の置換基、例えば Cl 及び OF_2 が重合体主鎖中の炭素原子1つおき以上の間隔で炭素原子上に存在しているようなものである。

本発明において安定化される代表的なパーフルオロカーボン重合体は、テトラフルオロエチレンに由来する重合体及び該単量体のいずれかと他の共重合しうる単量体との共重合体を含む。普通、この主な単量体は、米国特許第2946763号に開示されているヘキサフルオロプロピレンの如きパーフルオル化単量体、炭素数4～10のパーフルオルアルケン、米国特許第3132123号に開示されているパーフルオロ（プロピル又はエチルビニルエーテル）の如きパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、及び米国特許第3308107号に開示されているパーフルオロ（2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン）のような単量体であり、且つ高度に弗素化された単量体、即ち唯1個の水素置換基を有するがそれが重合体のパーフルオロカーボン特性を変えないような弗素化された単量体、例えば2-ヒドロベンタフルオロプロピレンの如き炭素数3～10の2-ヒドロパーフルオロアルケン、炭素数3～10のオメガヒドロパーフルオロアルケン及びオメガヒドロパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルを含む。但し、後者においてアルキルとは炭素数1～5のものである。一般に、共単量体はポリテトラフルオロエチレン溶解物を取り扱うのに十分な量で存在している。しかしながら、それ以下或いはそれ以上の量であつてもよいが普通共重合体の重量に基づいて1～4重量%存在させることができる。ヘキサフルオロプロピレンとの共重合体の場合には、この単量体由来する単位は5～35%であることが好ましい。他の単量体に対しては1～20重量%が好適である。

本発明によつて安定化しうる他のパーフルオロカーボン重合体は、重合体鎖から懸垂した基を有するパーフルオロカーボン重合体である。これらの懸垂した基は、本方法における弗素ラジカルに対して反応性を示すか或いは反応性のない基であ

5

る。本発明の具体例において、懸垂した基は $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{SO}_3\text{H}$ に転換しうる前駆体基のようなイオン性基である。このような前駆体基については後に議論する。本質的ではないけれど懸垂した前駆体基は本方法において非反応性であることが好ましい。後者のイオン性基は、好適には重合体1g当たり少くとも0.3ミリ当量のイオン交換能力を与える。この好適なイオン性基は $-\text{SO}_3\text{H}$ である。懸垂した前駆体基を有するような重合体の種類は、エチレン性不飽和のスルホンフルオリド基を含有する単量体と前述のパーフルオロカーボン重合体形成単量体1種又はそれ以上との共重合体である。これらの共重合体の例は、米国特許第3041317号及び第3282875号、及び米国特許願第639515号に開示されている。後者の特許願には、上記の如き重合体の製造法及び電気化学的電池、即ち燃料電池及び2次電気化学的電池におけるイオン交換膜としての使用法も示されている。スルホンフルオリド基を含有する単量体に由来するイオン交換膜における単量体単位の例は



〔上式中、YはE又は OF_3 であり、 R_f はF又は炭素数1～10のパーフルオロアルキルであり、 n は1～3の整数である〕

を含む。好適には共重合体はスルホン酸基を含有する単位を0.5～50モル%、及び260～20000、更に好ましくは800～2000当量(平均反復単位の重量)有する。好適な共単量体はテトラフルオロエチレンである。またスルホン酸基は重合体主鎖から直接懸垂しており、好適には重合体中に第3単量体単位パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)が存在している。ここに、共重合反応は懸垂したイオン性基又はその前駆体を有する重合体鎖が製造できるというようなものだけではないことを特記せねばならない。即ち、そのような基はグラフト化又は化学的置換反応に

6

よつて存在するフルオロカーボン重合体に付与することができる。

特別な種類のフルオロカーボン重合体のイオン交換膜は約250℃までの温度及びこの温度における酸性状態に対して非常に安定ではあるけれど、水素/酸素燃料電池に長期間使用すると燃料電池からの排水中にHFが存在するようになることが発見された。これは、非常に反応性のある化学種、水酸基ラジカルが存在し、これが膜を劣化させてHFを与えるためであると考えられる。この種のフルオロカーボン重合体は、本発明の方法によつて処理すると安定性が改良され且つ上述のような問題が解決されるようである。

以下本方法の操作条件を更に詳細に議論しよう。本発明の方法は、弗素ラジカルの発生に必要な高温下において、弗素ラジカル発生化合物とパーフルオロカーボン重合体とを密に接触させることによつて行なうことができる。それ故に、本方法を行なう温度は、使用する弗素化合物の弗素ラジカル発生温度、及び分解の起こさせずに期待される反応速度に左右されるであろう。一般的に言えば、この温度は20～300℃である。

本発明に従つて処理されるパーフルオロカーボン重合体は、処理中固体状態(溶融状態でない)で存在する。この固体状態は特殊な又は予備成型した形で或いは成型した型であつてもよい。しかしながら、この場合断面が厚くなければなる程処理時間を長く必要とする。酸素は反応系から除去される。

弗素ラジカル発生化合物がガス状、例えば F_2 又は UF_6 である場合には、弗素ラジカルが固体重合体中に浸透し且つ末端基を望ましく転換せしめる時間だけ該重合体を弗素ラジカル発生化合物の雰囲気中に保つことにより、両者を密に接触させることができる。不活性ガス、例えば N_2 は F_2 の稀釈剤として存在させることができる。

弗素ラジカル発生化合物が反応条件下に固体例えば COF_3 及び AgF_2 である場合には、弗素ラジカルに対して不活性であり且つ重合体の表面を湿润する有機液体中に弗素化剤を溶解又は分散させ、この液体を重合体と接触させることにより、両者を密に接触させることができる。この場合、重合体はいくらか膨潤してもよいが、該液体はパーフルオロカーボン重合体を溶解するものであつてはならない。一般に不活性な液体は公知のパーフル

オロカーボン液体、例えばヘキサフルオロプロピレンエポキシドに由来する油、ヘキサフルオロプロピレン環状二量体及びパーフルオロ化ケロセンの1種であるが、使用すべき液体の選択は処理する重合体に関係するであろう。

弗素化はパッチ式或いは連続式で行なうことができる。例えば、パーフルオロカーボン重合体を一方向に通過させ且つ弗素ラジカル発生化合物を向流させることによつて両者を接触させることができる。

パーフルオロカーボン重合体がポリテトラフルオロエチレン及びそれとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体の如き場合には、本方法によつて処理した重合体の色は改良され、即ち未処理の重合体よりも白くなる。

パーフルオロカーボン重合体が懸垂したイオン性基を有し且つ該基が共重合反応に由来する場合、この懸垂したイオン性基は普通本発明の弗素化に対して安定である前駆体基の形で存在する。懸垂したイオン性基がヒドロキシ酸である場合、前駆体基は一般に式 $-SO_2M$ を有するであろう。但し、Mは弗素、アミド又は式 $-OMe$ 〔Meはアルカリ金属又は第4アンモニウム〕の基である。MがF又はアミドである場合、懸垂した基は最初に水酸化ナトリウムの如き強塩基と反応させて対応する塩を生成せしめ、次いでこの塩を塩酸の如き強無機酸と反応させてイオン交換重合体に望ましいヒドロキシ酸形 $(-SO_3H)$ を形成せしめることにより $-SO_3H$ に転換することができる。Mが $-OMe$ である場合、懸垂した基は強無機酸との反応によつて $-SO_3H$ に転換することができる。これらの転換法は米国特許第3282875号に更に詳細に開示されている。懸垂した酸基が酸フルオリド $(-SO_2F)$ である場合、パーフルオロカーボン重合体は容易に熔融処理できる。しかしながら、ヒドロキシ酸形のものは熔融物を容易に取り扱うことはできない。この理由のために、懸垂した基が酸フルオリド $(-SO_2F)$ であるパーフルオロカーボン重合体を本発明に従つて弗素化し、次いで弗素化された末端基及び懸垂した $-SO_2F$ 基を有する得られた重合体を望ましい形に熔融成型し、最後に $-SO_2F$ 基をヒドロキシ酸型 $(-SO_3H)$ に転換することが一般に望ましい。

反応時間は転換させる末端基及びその転換率の如き因子、及び使用する反応条件及び反応系に依

存するであろう。転換率は好適には定量的である。しかしながら、定量的な転換によつて得られる安定化の程度が必ずしも必要のないような用途も存在する。即ち、不安定な末端基の少くとも40%、

好適には少くとも75%が安定な基に転換するまで本方法を行なうことができる。フルオロカーボン重合体の分子量が不安定末端基が赤外線スペクトルで適当に観察しうるようなものである場合には、転換の程度は350℃の温度で5分間厚さ約10ミルのフィルムに圧延したフルオロカーボン重合体の処理及び未処理重合体を用いる標準的赤外線分析によつて定量することができる。但し、この場合圧延温度240℃が使用される懸垂したイオン性基を有するフルオロカーボン重合体は除外する。フルオロカーボン重合体の分子量が赤外線分析を適用できない程大きい場合には、転換の程度は未処理試料からのガス発生量が最高となり且つ分解の起こらない高温に処理及び未処理試料を供し、両者から発生するガス量を比較することによつて決定することができる。このガス発生試験の例は実施例30に示してある。

次の試料におけるベルオキシド試料は次の如く行なつた。試験するフルオロカーボン重合体試料0.5~1.5gを100℃の真空炉中で1時間乾燥し、秤量し、次いで25mm×200mmの試験管の中に入れた。次いでこの試験管に溶解した $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を0.0025g含有する30% H_2O_2 を50ml添加した。試験管を1時間かけて85℃まで加熱し、この温度に20時間保ち、次いで室温まで冷却し、試験管の液体部分を傾斜し、試験管の内部及び重合体部分を蒸留水20ccずつで2回洗浄した。重合体を試験管から取り出し、この試験の始めの乾燥と同一条件下に乾燥した。次いでこの乾燥した試料を秤量した。このとき重合体の重量損失はベルオキシド/第1鉄イオン溶液との反応によつて攻撃を受けた末端基の測定値である。この工程は繰返し行ない、1サイクル当りの平均重量損を得ることができる。

本発明の方法に従つて処理したパーフルオロカーボン重合体は未処理の重合体と同様にして使用できるが、安定性が問題となる場合にはこの処理した重合体を用いることが好適である。

次の実施例は本発明を説明する。実施例中、部及びパーセントは断わらない限り重量によるものとする。

実施例 1~11

これらの実施例におけるパーフルオロカーボン重合体は、開始剤をパーフルオロプロピオニルペルオキシドとし、重合温度を45℃とし且つ溶媒を“フレオン”113とする以外米国特許第3282875号の実施例8と実質的に同一の方法に従つて共重合させたテトラフルオロエチレンと単量体

$\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ との共重合体であつた。溶融物流動によつて示される如き3種の異なつた分子量の共重合体を製造した。重合体Aは溶融物流動342.5を有し、重合体Bは溶融物流動146.4を有し且つ重合体Cは溶融物流動113.0を有した。この溶融物流動は、共重合体を内径0.0825インチ、長さ0.315インチのオリフィスを通して押し出す5000gのピストン(内径0.371インチ)のピストンを用い、250℃で10分間に流動した量のg数で測定した。この溶融物流動の測定法は、後記実施例において指示される如くいくつかの変

化のもとに使用した。
弗素化工程は次の如くであつた。重合体A、B及びCをニッケル被覆の振とう管(容量320cc)に仕込み、次いで管中を真空に、 N_2 で3回清浄※

※し且つ4回真空にし、弗素ガスで5 psig に加圧し、自発圧力下に2時間加熱した。次いでこの管を室温まで冷却し、弗素ガスを放出した。これらの実験の詳細は表Iに示してある。実施例1~5及び9~11に対して振とう管に仕込んだ重合体は直径約 $\frac{1}{8}$ ~ $\frac{1}{4}$ インチの不規則な型の粒体形であつた。実施例6~8に対する重合体添加物は厚さ5ミルのフィルム形であつた。

弗素化処理の結果は、弗素化してない同一の重合体(実施例1、6及び9)の試料に対して行なつた赤外線スペクトル分析による末端基含有量を弗素化した重合体に対するそれと比較することによつて理解される。すべての場合、不安定な末端基の数は激減した。表Iの表示“N.D.”とは検出されるものがなかつたことを意味する。使用した赤外線装置の検出限界は次の如くであると考えられている：(重合体の炭素数10⁶ 当り)単量体又は二量体カルボキシレート末端基5個及びビニル末端基10個。弗素化重合体の安定化における改良はペルオキシド試験の1サイクル当りの重量損失における平均減少を弗素化してない比較重合体のそれと比較することによつて理解できる。重量損失の結果は各試料とも3~6回のサイクルに基づいて決定したものである。

表 I.

実施例	重合体	振とう管 への仕込 量、g	当量	弗素化条件	末端基/炭素数10 ⁶			ペルオキシド 試験 重量損失 ㎎/ サイクル
					カルボキシレート		CF=CF ₂	
					単量体	二量体		
1	A	—	1210	行なわず	625	565	255	17
2	A	50	1230	100℃.-2時間	—	N.D.	—	2.0
3	A	50	1230	150℃.-2時間	—	N.D.	—	1.3
4	A	50	1210	190℃.-2時間	—	N.D.	—	2.5
5	A	25	1195	-50℃.-2時間+ 100℃.-2時間+ 150℃.-2時間	—	N.D.	—	1.7
6	B	—	1335	行なわず	662	520	109	16
7	B	50	1360	100℃.-2時間	—	N.D.	—	3.3
8	B	29	1275	50℃.-2時間+ 100℃.-2時間+ 150℃.-2時間	37	18	N.D.	6.0
9	O	—	1265	行なわず	565	550	171	21
10	O	50	1300	190℃.-2時間	—	N.D.	—	1.5
11	O	25	1225	190℃.-2時間	23	6	N.D.	1.5

実施例 12

320 mlのステンレス鋼振とう管中に、実施例1の重合体A60g、及び CoF_3 30gを分散させた $\text{FC}-75$ パーフルオロカーボン環状エーテル溶媒80mlを仕込んだ。この内容物を200℃に3時間加熱し、10% HOI のエタノール溶液で用いることによりコバルト残渣を重合体から除去した。洗浄した重合体は1500の当量を有していた。弗素化前の重合体の末端基含量は表I（実施例1）に示してある。本実施例による弗素化後、重合体の赤外線スペクトルでは末端基は検出できなかった。

弗素化重合体のフィルムを圧延し、次いで加水分解することによつて懸垂した $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を SO_3H 基に転換した。この加水分解工程はフィルムを10% NaOH 溶液中に80±10℃で24時間浸すことであつた。次いでフィルムを水洗し、室温において10% H_2SO_4 の溶液に3回連続的に浸した（1回当たり3時間）。次いで洗浄水のpHが1時間の放置後4.5を越えるようになるまでフィルムを蒸留水で洗浄した。このフィルムを空気乾燥し、次いでペルオキシド試験（7サイクル）に供した。1サイクル当りの実際の重量損失は1mgであり、弗素化してない比較重合体のそれは17mgであつた。

※25

※実施例 13～18

微粉末形のテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン（ヘキサフルオロプロピレン約16%）の試料を一連の振とう管中に仕込み、次いで真空下と N_2 での洗浄とを交互に3回行なつた。次いでこの管を再び真空にし、室温において弗素で5 psigに加圧し、続いて振とう装置にセットし、望ましい温度に1時間加熱及び振とうした。重合体仕込み物、弗素化温度及び時間、及び結果の詳細は表Ⅱに示してある。

表Ⅱに示す末端基転換率の結果は、重合体試料の各々の赤外線スペクトルを用いる末端基含量によつて決定した。揮発物指数は与えられた温度において重合体から発生するガス量の測定値であり、重合体の安定度を表わす。表Ⅱからは、揮発物指数は弗素化してない実施例13のものが最大であり、末端基転換率が増大すれば連続的にかなり減少することが理解できるであろう。重合体の改良は同一の傾向を示し、弗素化してない重合体は白くなく、100%末端基を転換した重合体は最も白かつた。押し出し性における改良も同一の傾向を示し、弗素化してない重合体はフォームとして押し出され（泡は不安定な末端基に由来する）、末端基の転換が増大すると共に泡の量は減少した。

表 Ⅱ

実施例	重合物仕込量 g	温 度 ℃	F ₂ 圧 psig	実験時間 時	末端基 転化率 %	360℃における溶融物 粘度、ポイズ×10 ⁻⁴			揮発物指数
						5 分	1 5 分	3 0 分	
1 3	行なわず					4.7	5.5	5.6	9 5 — 1 0 0
1 4	1 0 0	1 5 0	1 5	2	3 0	7.3	8.5	9.0	6 8
1 5	1 0 0	2 0 0	2 0	3	7 5	7.5	7.8	7.8	5 3
1 6	1 0 0	2 5 0	2 0	2	1 0 0	5.1	5.2	5.0	2 8
1 7	1 5 0	2 2 5	2 0	2	7 5	6.9	7.5	7.2	3 4
1 8	1 5 0	2 2 5	2 0	2	1 0 0	9.3	9.4	7.2	—

実施例 19

弗素化重合体約600gを製造できるまで実施例16を繰返し、次いでこれを1インチの押し出し機を通して押し出し、成型立方体に切断して3個の試料に分けた。押し出した立方体の溶融物粘

度安定性は押し出し直後、8日後及び17日後最初の測定値から変化していなかつた。この長期間に渡る溶融物粘度の均一性は弗素化処理によつて得られる重合体の貯蔵安定性を示している。

実施例 20～26

13

14

これらの実験においては、実施例12~18の共重合体粉末20gからなる一連の固定床を形成せしめ、各床中にN₂を流通させることによつて各々を望ましい温度まで加熱し、次いでF₂及びN₂を該床中に流通させた。また各床は加熱ジャ

※ケツトによつて240~250℃に加熱した。F₂-N₂ガス混合物の温度、実験時間及び実験結果を表Ⅲに示す。末端基の転換は各実験に対して100%であつた。

表 Ⅲ

実施例	温 度 ℃	N ₂ 中のF ₂ %	時 間 分	360℃における溶融物 粘度、ポイズ×10 ⁻⁴			揮発物指数
				5 分	10分	15分	
20	200-250	20	16	3.2	3.7	3.6	40
21	195-210	20	5	3.6	3.6	3.5	45
22	183	4	37	5.6	6.0	6.2	37
23	192-197	4	15	6.9	6.5	6.4	48
24	204-213	4	5	5.6	5.9	5.6	50
25	212-215	4	18	6.9	7.1	6.9	39
26	200-205	8	20	7.6	7.6	7.6	39

実施例 27

テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)/トリフルオロビニルスルホニルフルオリドの共重合体を次の如く製造した。25 MgO 約20gを含有する250mlのフラスコにトリフルオロビニルスルホニルフルオリド163g及びパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)24gを仕込んだ。得られた混合物を真空下に300ccの厚壁重合釜中へ蒸留し、これにパーフルオロプロピオニルヘルオキシドの“フレオン”113溶液(3×10⁻⁴モル)1ccを添加した。内容物を冷却することによつて空気を除去し、釜を真空にし、次いで真空にした釜を室温まで暖め、次いで釜の温度を45℃に上昇させながら少量の35 テトラフルオロエチレンを導入した。テトラフルオロエチレン圧を40psigに増加させ、この圧力に5時間保つた。次いで圧力を27psigまで減少せしめ、釜を-78℃に冷却し、未反応のテトラフルオロエチレンを除去した。釜を室温まで40 暖め、揮発性内容物を留去し、残渣179gを得た。この残渣を“フレオン”113約200mlで洗浄し、濾過し、真空下150℃で2時間乾燥し、共重合体の赤外線スペクトルで理解される如く存在する各単量体単位を含有する共重合体150g45

を生成せしめた。この共重合体はトリフルオロビニルスルホニルフルオリド6.2%、当量約1700、及び炭素数10⁶当りの二量体カルボキシレート末端基153及びビニル末端基475を有した。

共重合体は、重合体仕込み量を7.7gとする以外実施例3の方法に従つて弗素化した。弗素化後、当量は変化せず、末端基は共重合体の赤外線スペクトルで検出されなかつた。

実施例 28

フラスコ中において実施例9の共重合体50gをNaOAc·H₂O 15g及び氷酢酸200mlと共に攪拌しながら還流するまで加熱することにより、該共重合体をナトリウムカルボキシレートスルホニルフルオリド形に転換した。得られた共重合体を濾過し、蒸留水約500mlで洗浄し、夜通し乾燥し、次いで125℃の真空炉中で乾燥した。この共重合体は、当量1265及び炭素数10⁶当りの単量体及び二量体カルボキシレート末端基各182及び131及びビニル末端基99を有した。

次いでこの共重合体を仕込み量25gにする以外実施例3の方法に従つて弗素化した。弗素化後、末端基は共重合体の赤外線スペクトルで検出されなかつた。

実施例 29

ポリテトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合体は、重合容器中に H_2O 4200 ml、過硫酸アンモニウム 6 g、炭酸アンモニウム、パラフィン 220 g 及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム 10 g を仕込むことによつて製造した。次いで反応容器をメタンで 25 psig に加圧し、続いて 125 rpm で撹拌しながら 92 分間 70℃ においてテトラフルオロエチレンで 275 psig まで加圧した。重合容器から回収し且つ洗浄した共重合体はパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)が 1.7% であり、また 380℃ における熔融物粘度が 3.35×10^4 ポイズであつた。共重合体の赤外線スペクトルではアミド末端基が検出する唯一の末端基であり、炭素数 10⁶ 当り約 140 存在することが判明した。

仕込み量 100 g、温度 250℃ 及び F_2 圧力 36 psig とする以外実施例の方法に従つて弗素化すると、共重合体の末端基は単に 21 になつて 20 いることが赤外線分析によつて測定された。

実施例 30

振とう管中 250℃ において 8 モル% F_2 の N_2 混合物を用いることにより市販のポリテトラフルオロエチレン粒状重合体(平均粒径 20 μ)を 25 時間弗素化した。この弗素化した重合体を 3000 psig の成型圧力下にチップに成型し、420℃ で 2 時間焼結し、1.07℃/分の速度で 270℃ まで冷却した。チップの重合体の赤外線分析によつて測定される如き固有の比重は 2.2258 g/cc 30 であつた。弗素化を行なわずに同様に処理した重合体(比較用)の固有の比重は 2.2333 g/cc であつた。このように高分子量弗素化重合体の比重が低下したことは、その安定性が比較重合体よりも改良されたことを示している。

10⁻⁵ mm Hg の真空下において弗素化テトラフルオロエチレン粒状重合体 1.46 g 及び弗素化していない同一重合体(比較用)同一量をそれぞれ 410℃ に 1/2 時間加熱し、ガスの発生量を測定した。これは系の圧力の増加によつて決定した。比較用の重合体は弗素化重合体に比べ約 2-1/2 倍量のガスを発生した。これは弗素化した重合体の安定性の方が大きく且つその不安定性基の約 60% が転換したことを示した。

実施例 31

アンモニウム緩衝剤を使用せずに実施例 29 の方法に従うと、360℃ における熔融物粘度 1.22×10^4 ポイズ、ビニル単量体単位 2.2%、及び炭素数 10⁶ 当りのカルボキシレート末端基 117 を有するテトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合体を製造した。

次いでこの共重合体を仕込み量 25 g にする以外実施例 3 の方法に従つて弗素化した。得られた共重合体はカルボキシレート 13 を有した。

本発明の態様を要約すれば以下の如くである。

1. 弗素ラジカル源が弗素ラジカルを発生する条件下においてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はテトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体の如き、固体形の、高分子量の、重合体主鎖において不安定な末端基の β 位に炭素原子を有するフルオロカーボン重合体を弗素ラジカル源と密に接触させ、該重合体の不安定な末端基の少くとも 40% を安定な末端基に転換し、但し該重合体は随意に重合体主鎖から懸垂した式 $-\text{SO}_2\text{M}$ (式中、M は $-\text{F}$ 、アミド又は $-\text{OMe}$ 、但し Me はアルカリ金属又は第四アンモニウム)の基を有していてもよいことを特徴とする重合体の不安定な末端基の少くとも 1 部を化学的に改変することからなる高分子量パーフルオロカーボン重合体の安定化法。

2. 上記態様 1 による方法において、該パーフルオロカーボン重合体がイオン交換膜の形のものであり、該重合体が重合体主鎖から懸垂した $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有し、更に最初に弗素ラジカル源が弗素ラジカルを発生する条件下に該重合体を該弗素ラジカル源で処理し、次いで該 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に転換することを特徴とする方法。

3. 上記態様 1 の方法によつて安定化したパーフルオロカーボン重合体。

4. 上記態様 2 の方法によつて安定化したイオン交換膜。

特許請求の範囲

1 弗素ラジカル源が弗素ラジカルを発生する条件下においてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はテトラフルオロエチレン/パーフル

17

オロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の如き、
 固体形の、高分子量の、重合体主鎖において不安
 定な末端基のβ位に炭素原子を有するパーフルオ
 ロカーボン重合体を弗素ラジカル源と密に接触さ
 せ、該重合体の不安定な末端基の少くとも40%
 を安定な末端基に転換し、但し該重合体は随意に
 重合体主鎖から懸垂した式 $-\text{SO}_2\text{M}$ 〔式中、Mは
 $-\text{F}$ 、アミド又は $-\text{OMe}$ 、但しMeはアルカリ金
 属又は第四アンモニウム〕の基を有していてもよ
 いことを特徴とする該重合体の不安定な末端基の

18

少くとも1部を化学的に改変することからなる高
 分子量パーフルオロカーボン重合体の安定化法。

引用文献

英国特許	7 9 6 3 2 6
米国特許	2 4 9 7 0 4 6
米国特許	3 0 8 5 0 8 3
米国特許	3 2 4 2 2 1 8

10